

Bibliographic Information

Method for making polymer-tanned leathers and furs water resistant. Breth, Manfred; Birkhofer, Hermann; Kneip, Michael; Danisch, Peter. (BASF A.-G., Germany). Ger. Offen. (1998), 10 pp. CODEN: GWXXBX DE 19629986 A1 19980129 Patent written in German. Application: DE 96-19629986 19960725. CAN 128:142322 AN 1998:79743 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
DE 19629986 1996-19629986	A1 19960725	19980129	DE
WO 9804748 1997-EP3762	A1 19970714	19980205	WO

W: US
RW: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

Priority Application

DE 1996-19629986	19960725
------------------	----------

Abstract

Leathers and furs which have been tanned with polymers and optionally pretanned with aldehydes or reactive carbonyl compounds are waterproofed by polysiloxanes.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 29 986 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 L 83/04
C 08 L 83/08
C 14 C 9/00

②① Aktenzeichen: 196 29 986.1
②② Anmeldetag: 25. 7. 96
④③ Offenlegungstag: 29. 1. 98

DE 196 29 986 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Breth, Manfred, 67280 Ebertsheim, DE; Birkhofer,
Hermann, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Kneip,
Michael, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE; Danisch,
Peter, 67065 Ludwigshafen, DE

⑤④ Verfahren zum Hydrophobieren von mit Polymergerbstoffen gegerbten Ledern und Pelzfellen

⑤⑦ Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen, welche in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen nur mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls zur Vorgerbung mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen gegerbt worden sind, bei dem man als Hydrophobiermittel Polysiloxane einsetzt.

E 196 29 986 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen, welche in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen nur mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls zur Vorgerbung mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen gegerbt worden sind.

Aufgrund der hohen Wassersüffigkeit üblicher chromfreier Leder ist eine Hydrophobierung solcher Leder meist nicht oder nur sehr unzureichend möglich. Durch eine sogenannte geschlossene Hydrophobierung mit geschmolzenen Paraffinen oder Wachsen im Warmluftfaß ist eine gewisse wasserabweisende Wirkung zu erzielen; neben den Nachteilen bei der Handhabung wie verschmierten Walkfässern führt dies jedoch zu einer ungenügenden Wasserdampfdurchlässigkeit.

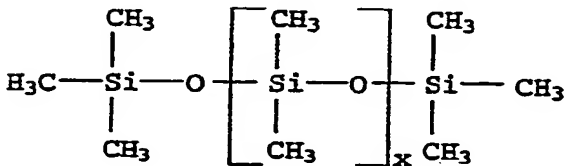
In der WO-A 96/15276 (1) wird ein Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellen beschrieben, bei dem man eine Gerbung in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen durchführt und zur Gerbung nur Polymergerbstoffe und gegebenenfalls zur Vorgerbung Aldehyde oder reaktive Carbonylverbindungen verwendet. Einige der dort genannten Polymergerbstoffe bewirken neben dem gerbenden auch einen hydrophobierenden Effekt auf den so behandelten Ledern. Dies wird zwar in (1) nicht explizit erwähnt, ist aber beim Nacharbeiten der entsprechenden Beispiele aus dieser Schrift eindeutig feststellbar. Einen solchen hydrophobierenden Effekt findet man vor allem bei den Polymergerbstoffen E, F und G aus (1), insbesondere bei der Kombination aus Acryl- oder Methacrylsäure-Homopolymerisaten (Polymergerbstoffe A aus (1)) und den Produkten E. Als Beispiel 4 findet sich hierfür die Kombination aus einer Polymethacrylsäure und einem C_{20}/C_{24} - α -Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymer.

Die in (1) beschriebenen Polymere mit hydrophobierender Wirkung haben zwar den Vorteil, daß sie in der Regel keiner Metallsalzfixierung, beispielsweise durch Aluminium- oder Zirkoniumsalze, bedürfen, um ihre hydrophobierende Wirkung zu entfalten. Jedoch ist der Grad der Hydrophobierung noch nicht optimal, beispielsweise sind die erzielten Werte für die Wasseraufnahme und den Wasserdurchtritt bei der Prüfung im Bally-Penetrometer noch verbesserbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Hydrophobieverfahren für mit Polymergerbstoffen gegerbte Leder und Pelzfelle bereitzustellen, welches zu noch besseren Hydrophobieeffekten führt.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Hydrophobiermittel Polysiloxane einsetzt.

Unter Polysiloxanen sind hier höhermolekulare (polymere) Sauerstoffverbindungen des Siliciums zu verstehen, die als Wiederholungseinheiten $Si-O-Si$ -Gruppierungen aufweisen; die Si-Atome tragen zur Absättigung der verbleibenden Valenzen Wasserstoffe, Heteroatome wie N, Cl oder F oder insbesondere organische Reste, vor allem Methylgruppen ("Polyorganosiloxane"). Oft bezeichnet man solche Polysiloxane auch als Silicone, Siliconöle oder Silicon-Polymere. Ein typisches Beispiel für solch ein Polysiloxan ist Poly(dimethylsiloxan) der allgemeinen Formel



Weiterhin sind aber auch Phenylmethyl-polysiloxane von Interesse.

Meist liegen herstellungsbedingte Mischungen verschiedener Strukturtypen von Polysiloxanen vor: kettenpolymere Siloxane (meist Hauptkomponenten der Mischungen), verzweigte Siloxane, cyclische Siloxane und vernetzte Siloxane. Übliche Molekulargewichte für Polysiloxane liegen bei 500 bis 150 000.

In einer bevorzugten Ausführungsform tragen die bezeichneten Polysiloxane als funktionelle Gruppen Aminogruppe, Mercaptogruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen und/oder Sulfobernsteinsäuremonoester-Gruppierungen. Derartige funktionelle Gruppen verbessern oft die Emulgierbarkeit der Polysiloxane in wäßrigen Flotten, wodurch sie sich besser an die Lederfasern binden lassen.

Vorzugsweise sind die genannten funktionellen Gruppen, insbesondere die Amino-, Mercapto-, Carboxyl- und Sulfogruppen, nicht direkt sondern über Spacergruppen, z. B. C_2 - bis C_{40} -Alkylengruppen, an die Polymerhauptkette gebunden. Die Polysiloxane enthalten von diesen funktionelle Gruppen in der Regel im Durchschnitt 1 bis 10 pro Molekül. Treten Sulfo- oder Carboxylgruppen auf, liegen diese üblicherweise in teilweise oder vollständig neutralisierter Form, d. h. meist als Alkalimetall-, z. B. Natrium- oder Kalium-, oder Ammonium- bzw. Aminsalze, vor. Typische carboxylgruppenhaltige Polysiloxane werden als Lederhydrophobiermittel allgemein beispielsweise in der EP-B 324 345 (2) beschrieben.

Weiterhin können die Polysiloxane aber auch durch Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen, Chloratome und/oder Fluoratome an den Si-Atomen oder an den C-Atomen der organischen Reste substituiert sein.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydrophobiermittel kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane ein, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C_2 - bis C_{40} -Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Aminogruppen, Carbonylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen tragen können, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe,

Carbonylgruppe, Carbonsäureamidgruppe oder Carbonsäureestergruppe mit der Polymerhauptkette verbunden sind. Solche kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane sind in der WO-A 95/22627 (3) beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydrophobiermittel Organodisilcondi(monosulfosuccinate) ein, wie sie in der DE-A 42 14 150 (4) beschrieben sind.

Die als Lederhydrophobiermittel beschriebenen Polysiloxane setzt man üblicherweise als wäßrige Emulsionen oder Dispersionen ein. Das vorliegende Hydrophobierverfahren arbeitet in aller Regel auf rein wäßriger Basis ohne organische Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Lederhydrophobierverfahren läßt sich in vielen Fällen besonders gut durchführen, wenn die wäßrige Emulsion der Polysiloxane zusätzlich Paraffine, welche fest und/oder flüssig sein können, beispielsweise solche mit einem Schmelzpunkt von 20 bis 100°C, Paraffinöle oder Weißöle, Mineralöle, natürliche Fette oder natürliche Öle, beispielsweise Fischtran oder Knochenöl, oder synthetische oder natürliche Wachse, beispielsweise Polyethylenwachse, Polyisobutylwachse, Bienenwachs oder Karnaubawachs, normalerweise in einer Menge von bis zu 90 Gew.-%, insbesondere bis zu 50 Gew.-%, vor allem bis zu 30 Gew.-%, enthält.

In der Regel entfielt es sich auch, Emulgatoren mitzuverwenden. Als Emulgatoren eignen sich im Prinzip alle in wäßrigen Systemen oberflächenaktive Verbindungen nichtionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren Charakters, die die eingesetzten Polysiloxane sowie Paraffine, Paraffinöle, Fette, Öle und Wachse ausreichend emulgieren und die Hydrophobierung nicht beeinträchtigen, insbesondere jedoch N-(C₉- bis C₂₀-Acyloxy)aminosäuren mit 2 bis 6 C-Atomen im Aminosäuregrundkörper wie N-Oleoylsarkosin, N-Stearoylsarkosin, N-Lauroylsarkosin oder N-Isononanoylsarkosin; letztere liegen zumeist in Form ihrer Alkalimetall-, Ammonium- oder Trialkanolaminsalze vor. Die Polysiloxan-Emulsion enthält üblicherweise 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, vor allem 7 bis 18 Gew.-% Emulgatoren, wobei auch Mischungen der genannten Emulgatoren eingesetzt werden können. Derartige Kombinationen aus Polysiloxanen und Emulgatoren sind als Lederhydrophobiermittel generell in der EP-B 213 480 (5) beschrieben.

Die beschriebenen Polysiloxan-Emulsionen enthalten üblicherweise 3 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 60 Gew.-%, vor allem 7 bis 40 Gew.-% Polysiloxane. Die Emulsionen werden normalerweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders bzw. das Naßgewicht der Pelze, eingesetzt. Es kann empfehlenswert sein, die beschriebenen Emulsionen (Konzentrate) im Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 5 mit Wasser zu verdünnen und der Arbeitsflotte bei der Lederhydrophobierung zuzugeben.

Die erfindungsgemäße Hydrophobierung kann einstufig oder auch mehrstufig erfolgen. Als Farbstoffe, die gleichzeitig mitverwendet werden können, kommen beispielsweise die üblicherweise verwendeten sauren, substantiven oder basischen Anilinfarbstoffe in Betracht.

Die eigentliche erfindungsgemäße Hydrophobierung erfolgt in der Regel unter Walken in einer geeigneten Vorrichtung in an sich üblicher Weise, d. h. bei Flottenlängen von 50 bis 2000%, bevorzugt 100 bis 400%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, Temperaturen von 20 bis 60°C, bevorzugt 35 bis 50°C, wobei zu Beginn die pH-Werte in der Regel zwischen 4,5 und 8,0, bevorzugt 4,8 bis 5,5, liegen. Im allgemeinen ist die Hydrophobierung in einer Zeit von 20 bis 240, bevorzugt 30 bis 120 Minuten, beendet.

Am Ende der Hydrophobierung wird ein mitverwendeter Emulgator üblicherweise mit Säure, bevorzugt Ameisensäure, fixiert, indem ein pH-Wert von 3,0 bis 5,0, bevorzugt 3,8 bis 4,0, eingestellt wird.

Die Wirkung der Hydrophobierung kann durch eine Nachbehandlung mit einem in der Gerberei üblichen zwei-, drei- oder vierwertigen Metallsalz, insbesondere mit einem basischen Chromsulfat, mit Aluminiumsulfat, Zirkoniumsulfat, Titansulfat, Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat, verstärkt werden. Von den genannten Salzen werden zweckmäßigerweise, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt. Von den angegebenen Salzen sind Zirkoniumsulfat und Aluminiumsulfat bevorzugt. Die genannten Metallsalze werden unter anderem auch zum Unwirksammachen mitverwendeter Emulgatoren nach dem Einziehen in das Leder eingesetzt. Viele der als Hydrophobiermittel beschriebenen Polysiloxane bedürfen zur Erzielung eines guten Hydrophobieeffektes keiner Metallsalzfizierung.

Die Gerbung der Leder und Pelzfelle vor der erfindungsgemäßen Hydrophobierung mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls Aldehyden und reaktiven Carbonylverbindungen erfolgt zweckmäßigerweise gemäß (1). In der Praxis wird dieses Gerbeverfahren meist so ausgeführt, daß man eine Vorgerbung unter Verwendung von Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen, Polymergerbstoffen oder einer Mischung hieraus und eine Ausgerbung unter Verwendung von einem oder mehreren Polymergerbstoffen oder einer Mischung aus Polymergerbstoffen und Fettungsmitteln durchführt.

Die Vorgerbung dient im wesentlichen der Stabilisierung der Blößen, die dadurch erst falzbar werden. Die sich anschließende Ausgerbung stellt den eigentlichen Gerbungsschritt dar.

Bei der Ausgerbung ist es oft zweckmäßig, gleichzeitig eine Fettung des Leders vorzunehmen und dazu entsprechende Fettungsmittel mitzuverwenden. Polymergerbstoffe weisen häufig gleichzeitig in mehr oder weniger starkem Umfang fettende Eigenschaften auf, die in einigen Fällen durch Modifikation in der Gerbmittelformulierung, etwa durch Emulgatorzugabe, zur dominierenden Eigenschaft gemacht werden können. Im Prinzip können jedoch auch alle üblichen nicht-gerbenden Fettungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren bei der Ausgerbung mit eingesetzt werden.

Als Aldehyde bzw. reaktive Carbonylverbindungen im Vorgerbungsschritt eignen sich vor allem

- (a) aliphatische Dialdehyde mit 2 bis 8 C-Atomen,
- (b) aromatische Dialdehyde mit 8 bis 14 C-Atomen,
- (c) araliphatische Dialdehyde mit 9 bis 16 C-Atomen,

- (d) aliphatische einbasische Aldehydcarbonsäuren mit 2 bis 8 C-Atomen,
- (e) aliphatische ein- oder zweibasische Ketocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen oder
- (f) Formaldehyd

5 oder Mischungen der Aldehyde (a) bis (f), wobei die genannten Aldehyde auch in Form ihrer Acetale mit aliphatischen ein- oder zweiwertigen C₁- bis C₁₀-Alkoholen, welche zusätzlich mit 1 bis 50 mol Ethylenoxid oder Propylenoxid oder einer Mischung hieraus pro Hydroxylgruppe umgesetzt worden sein können, vorliegen können.

10 Als aliphatische Dialdehyde (a) sind insbesondere gesättigte Strukturen, d. h. Strukturen ohne weitere reaktive Zentren wie Doppelbindungen oder Dreifachbindungen, geeignet. Die aliphatische Kette kann jedoch durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein. Insbesondere kommen α,ω -Dialdehyde wie Glyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd, Glutardialdehyd, 3-Oxaglutardialdehyd, Adipindialdehyd, Pimelindialdehyd und der von Korksäure abgeleitete Dialdehyd in Betracht.

15 Als aromatische Dialdehyde (b) sind beispielsweise Terephthaldialdehyd, Naphthalindialdehyde oder 2,5-Dimethylterephthaldialdehyd zu nennen.

Als araliphatische Dialdehyde (c) kommen z. B. p-Phenylendi-3-propionaldehyd, p-Phenylendi-4-butyraldehyd in Betracht. Hier sind auch Verbindungen mit einer aromatischen und einer aliphatischen Aldehydfunktion zu nennen, z. B. p-Formylphenylacetaldehyd.

20 Bei den Aldehydcarbonsäuren (d) eignen sich insbesondere ω -Aldehydcarbonsäuren wie Malonsäuremonoaldehyd, Bernsteinsäuremonoaldehyd, Glutarsäuremonoaldehyd, Adipinsäuremonoaldehyd, Pimelinsäuremonoaldehyd oder Korksäuremonoaldehyd. Von ganz besonderem Interesse ist hier Glyoxylsäure.

Beispiele für Ketocarbonsäuren (e) sind Brenztraubensäure, Lävulinsäure, Mesoxalsäure, α -Oxoglutarsäure und Oxallessigsäure. Hierbei werden α -Ketocarbonsäuren bevorzugt.

25 Liegen die Dialdehyde (a) bis (c) als Acetale vor, sind meist beide Aldehydfunktionen acetalisiert. Verbindungen mit nur einer acetalisierten Aldehydfunktion sind aber gleichwohl im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar.

30 Als Alkohole können zur Acetalisierung vor allem C₁- bis C₃-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol sowie Alkandiole, die mit der Aldehydfunktion ein cyclisches Acetal ausbilden, z. B. 1,2-Ethylenglykol oder 1,3-Propylenglykol, verwendet werden. Weiterhin können die zur Acetalisierung verwendeten Alkohole mit 1 bis 50 mol, insbesondere 2 bis 30 mol, vor allem 3 bis 15 mol Ethylenoxid oder Propylenoxid oder einer Mischung hieraus pro Hydroxylgruppe umgesetzt worden sein, Beispiele hierfür sind entsprechend ethoxyliertes oder propoxyliertes Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol oder Propylenglykole.

Formaldehyd (f) eignet sich hinsichtlich der Stabilisierungswirkung auf die Blößen genauso gut wie die Verbindungen (a) bis (e), wird jedoch aus ökologischen Gründen oft gemieden.

35 Von den genannten Aldehyden bzw. reaktiven Carbonylverbindungen werden aliphatische Dialdehyde (a) mit 2 bis 5 C-Atomen besonders bevorzugt, insbesondere Glyoxal, Glutardialdehyd und 3-Oxaglutardialdehyd.

40 Als Polymergerbstoffe sowohl für den Vorerbungsschritt als auch für den Ausgerbungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen entsprechend wirksame Homo-, Co-, Ter- oder Pfropfpolymere in Betracht. In aller Regel handelt es sich um carboxylgruppenhaltige Polymere. Vor allem eignen sich folgende Stoffgruppen:

A) Acrylsäure- und Methacrylsäure-Homopolymerisate einer Molmasse von 1000 bis 200000, insbesondere 2000 bis 100000 (entsprechend K-Werten von 12 bis 150, insbesondere 15 bis 120); diese Polycarboxylate können in der freien Säureform oder als Salze, beispielsweise Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, eingesetzt werden;

45 B) Copolymerisate von Acryl- und Methacrylsäure mit Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenylestern im Gew.-Verhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90 einer Molmasse von 1000 bis 100000, z. B. Acryl- oder Methacrylsäure-Copolymerisate mit C₁- bis C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, n-Octyl oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; solche Copolymerisate sind beispielsweise in der EP-B 498 634 beschrieben;

50 C) Co- und Terpolymerisate von C₂- bis C₄-Olefinen (C1) mit Acryl- oder Methacrylsäure (C2) oder mit Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenylestern, vorzugsweise C₁- bis C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, (C3) oder mit einer Mischung aus (C2) und (C3) im Gew.-Verhältnis von 95 : 5 bis 5 : 95, insbesondere 95 : 5 bis 70 : 30, bei Copolymerisaten bzw. von (C1){[(C2) + (C3)]} = 95 : 5 bis 5 : 95, insbesondere 95 : 5 bis 70 : 30 bei Terpolymerisaten, wobei hier (C2) und (C3) im Gew.-Verhältnis von 99,5 : 0,5 bis 0,5 : 99,5 stehen können, einer Molmasse von 2000 bis 100000, z. B. Acryl- oder Methacrylsäure-Ethylen-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Propylen-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Isobuten-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Butadien-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Ethylen-C₁- bis C₈-Alkyl(meth)acrylat-Copolymerisate oder Acryl- oder Methacrylsäure-Propylen-C₁- bis C₈-Alkyl(meth)acrylate;

60 D) Terpolymerisate aus Acryl- oder Methacrylsäure, N-(3-Di-C₁- bis C₄-alkylaminopropyl)acrylamid oder -methacrylamid und Acrylnitril oder Acrylamid mit K-Werten von 15 bis 80, einem Carboxylgruppengehalt von 6 bis 40 Gew.-% und einem Zahlenverhältnis von tertiären Amino- zu Carboxylgruppen von 1 : 20 bis 17 : 20; solche Polymere sind beispielsweise in der EP-B 084 134 beschrieben;

65 E) Copolymerisate, die durch radikalische Copolymerisation von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden, z. B. Maleinsäureanhydrid (MSA), nach Art einer Substanzpolymerisation bei Temperaturen von 80 bis 300°C zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 20000, anschließende Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate und zumindest partielle Neutrali-

sation der bei der Solvolyse entstehenden Carboxylgruppen in wäßrigem Medium mit Basen erhältlich sind; solche Polymere sind beispielsweise in der DE-A 39 26 167 beschrieben;

F) Copolymerisate, die durch radikalische Copolymerisation von C₆- bis C₄₀-Alkylvinylethern oder Mischungen aus C₆- bis C₄₀-Alkylvinylethern und bis zu 50 mol-% C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden, z. B. Maleinsäureanhydrid (MSA), zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 20000, anschließende Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate und zumindest partielle Neutralisation der bei der Solvolyse entstehenden Carboxylgruppen in wäßrigem Medium mit Basen erhältlich sind; solche Polymere sind beispielsweise in der DE-A 39 26 168 beschrieben;

G) Copolymerisate, die

— 50 bis 90 Gew.-% C₆- bis C₄₀-Alkylacrylate, C₆- bis C₄₀-Alkylmethacrylate, Vinylester von C₈- bis C₄₀-Carbonsäuren oder Mischungen hieraus und

— 10 bis 50 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride, Halbester oder Halbamide von monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäuren, Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Monocarbonsäuren oder deren Mischungen

einpolymerisiert enthalten und die Molmassen von 500 bis 30000 haben, in zumindest partiell neutralisierter Form; solche Polymere sind beispielsweise in der DE-A 39 31 039 beschrieben;

H) Wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten, die durch radikalische Copolymerisation von

— 40 bis 60 mol-% C₆- bis C₄₀-Monoolefinen oder C₆- bis C₄₀-Alkylvinylethern oder Mischungen aus C₆- bis C₄₀-Alkylvinylethern und bis zu 50 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Komponente, C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit

— 60 bis 40 mol-% monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden

oder durch radikalische Copolymerisation von

— 50 bis 90 Gew.-% C₆- bis C₄₀-Alkylacrylaten oder -methacrylaten oder Vinylestern von C₈- bis C₄₀-Carbonsäuren oder Mischungen hieraus mit

— 10 bis 50 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäureanhydriden, Halbestern oder Halbamiden von monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäuren, Amidn von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren oder Mischungen hieraus

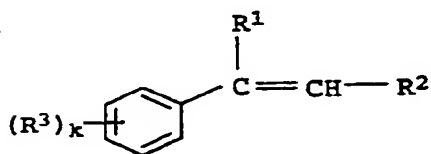
zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 30000 erhältlich sind, wobei die in wäßrigem Medium vorliegenden Carboxylgruppen zumindest partiell neutralisiert sind und ein Teil der Carboxylgruppen amidiert vorliegen kann, mit einem Gehalt von 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Copolymerisat, an Emulgatoren; solche Polymeren-Lösungen bzw. -Dispersionen sind beispielsweise in der DE-A 44 02 029 beschrieben;

I) Umsetzungsprodukte von

— Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

— 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,

— 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I



I

in der R¹, R² und R³ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,

— 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C₁- bis C₈-Carbonsäuren,

— 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine und

— 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C₃- bis C₅-Carbonsäuren,

wobei der genannten Monomerenmischung noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere zugesetzt werden können, mit

— Aminen der allgemeinen Formel R⁴R⁵NH, in der R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl und R⁵ C₆- bis C₃₀-Alkyl, C₆- bis C₃₀-Alkenyl, C₆- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel R⁶-O-(C_mH_{2m}O)_p-(C_nH_{2n}O)_q-H, in der R⁶ für C₁- bis C₃₀-Alkyl, C₂- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder für den Fall p + q > 0 für Wasserstoff steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 9 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen;

solche Umsetzungsprodukte sind beispielsweise in der WO-A 93/17130 beschrieben;

K) Pflanzpolymere von pflanzlichen und tierischen Ölen, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation

— eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus

— 20 bis 100 Gew.-% monoethylenisch ungesättigter Carbonsäure und/oder monoethylenisch unge-

sättigter Sulfonsäuren und/oder monoethylenisch ungesättigter Phosphonsäuren, deren Anhydriden oder von deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen,

— 0 bis 80 Gew.-% anderer monoethylenisch ungesättigter Monomere, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind, und

— 0 bis 5 Gew.-% mindestens doppelt ethylenisch nicht konjugiert ungesättigter Monomere in Gegenwart von

— pflanzlichen und/oder tierischen Ölen

im Gewichtsverhältnis von (80 bis 1):(20 bis 99);

solche Pffropfpolymerisate sind beispielsweise in der DE-A 42 24 456 beschrieben;

L) Wasserlösliche Pffropfpolymerisate von Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und deren Derivaten, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation

— eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus

— 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus, deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,

— 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind und

— 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren

in Gegenwart von

— Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden, oxidativ, hydrolytisch oder enzymatisch abgebauten Polysacchariden, oxidierten hydrolytisch oder oxidierten enzymatisch abgebauten Polysacchariden, chemisch modifizierten Mono-, Oligo- oder Polysacchariden oder Mischungen der genannten Verbindungen

im Gewichtsverhältnis von (95 bis 20):(5 bis 80);

solche Pffropfpolymerisate sind beispielsweise in der DE-A 42 02 452 beschrieben;

M) Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pffropfpolymerisate von Proteinen, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation

— eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus

— 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,

— 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind, und

— 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren

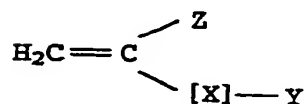
in Gegenwart von

— Proteinen wie Knochenleim

im Gewichtsverhältnis von (95 bis 10):(5 bis 90);

solche Pffropfpolymerisate sind beispielsweise in der DE-A 44 16 877 beschrieben;

N) Copolymerisate, erhalten durch Copolymerisation einer ersten Komponente, ausgewählt aus der Reihe der ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydride, ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureester und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureamide oder Gemischen hiervon, sowie einer zweiten Komponente der allgemeinen Formel II



II

wobei X = (CH₂)_r, r ≥ 2 ist und Y eine Carboxylgruppe oder einen OCOR⁷-Rest, einen COOR⁸-Rest oder einen CONR⁹R¹⁰-Rest repräsentiert und Z Wasserstoff oder ein niedriger Alkylrest ist,

wobei R⁷ ein C₁—C₂₀-Alkylrest ist,

wobei R⁸ ein C₁—C₃₀-Alkylrest oder ein Alkoxylierungsprodukt hiervon ist,

wobei R⁹ und R¹⁰ Wasserstoff oder einen Alkylrest (C₁—C₂₀) repräsentieren und gegebenenfalls verschiedene sind;

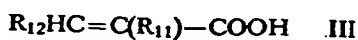
derartige Copolymerisate weisen vorzugsweise eine Molmasse von 800 bis 30 000 auf;

typische Beispiele für die erste Komponente sind Maleinsäureanhydrid und Dibutylmaleinat, typische Beispiele für die zweite Komponente sind ein Undecensäurederivat oder ein Undecenolderivat sowie Alkylvinylether mit 8 bis 20 C-Atomen, Carbonsäurevinylester mit 8 bis 20 C-Atomen und 1-Alkene mit 8 bis 30 C-Atomen einzeln oder im Gemisch;

die genannten Copolymerisate sind beispielsweise in der EP-A 567 842 beschrieben;

O) Hydroxylgruppenhaltige Polymerisate, aufgebaut aus

— 95 bis 0 Gew.-% an Monomeren der Formel III

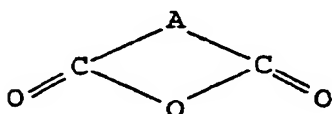


worin

R₁₁ für Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe —CH₂COOH

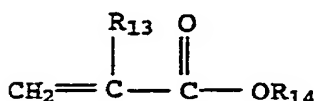
DE 196 29 986 A1

R₁₂ für Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder eine Gruppe —COOH stehen, mit der Maßgabe, daß sich nicht mehr als zwei Carboxylgruppen im Molekül befinden, oder an Monomeren der Formel III-A



III-A

worin A für einen Rest HC=CH oder einen Rest H₂C=C—CH₂ steht und
— 0 bis 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren der Formel IV



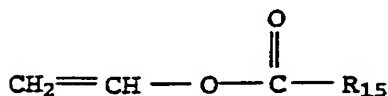
IV

worin

R₁₃ für Wasserstoff oder Methyl und

R₁₄ für einen mit mindestens einer Hydroxygruppe substituierten Alkylrest oder Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und

— 0 bis 100 Gew.-% an Monomeren der Formel V

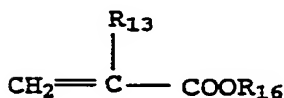


V

worin

R₁₅ für einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht und

— 0 bis 80 Gew.-% an Monomeren der Formel VI



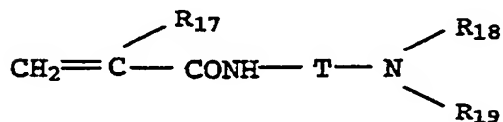
VI

worin

R₁₃ für Wasserstoff oder Methyl und R₁₆ für einen gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht;

solche hydroxylgruppenhaltige Polymerisate sind beispielsweise in der DE-A 42 42 076 beschrieben;

P) Copolymerisate aus 90 bis 20 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure und 10 bis 80 Gew.-% einer Verbindung der Formel VII



VII

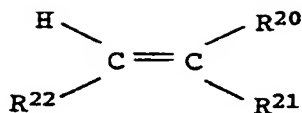
worin in der Formel R₁₇ Wasserstoff oder den Methylrest, R₁₈ und R₁₉, die gleich oder verschieden sind, den Methyl- oder Ethylrest bedeuten, T für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen steht und der Aminstickstoff gegebenenfalls neutralisiert oder quaterniert ist, mit einem Molekulargewicht der Copolymerisate, gemessen bei einem pH-Wert von 8,0, von kleiner als 100000;

solche Polymerisate sind beispielsweise in der EP-B 278 267 beschrieben;

Q) Polymerisate, hergestellt durch Polymerisation von

— 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-%, wasserlöslichen, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenenthaltenden Monomeren und/oder ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden,

— 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% eines ethylenisch ungesättigten, ein- oder mehrfach alkoxylierten Monomeren der allgemeinen Formel VIII



VIII

mit $\text{R}^{20} = \text{H}$ oder Methyl

$\text{R}^{21} = \text{COOR}^{23}, \text{CH}_2\text{OR}^{23}, \text{CH}_2\text{N}(\text{R}^{23})_2$

$\text{R}^{22} = \text{H}, \text{COOH}, \text{CONHR}^{24}$

und $\text{R}^{23} = [-\text{CHR}^{25}-\text{CHR}^{26}-\text{O}-]_s-\text{CHR}^{25}-\text{CHR}^{26}-\text{U}-\text{R}^{27}$

$\text{R}^{24} = \text{H}$ oder C_1-C_4 -Alkyl

$\text{R}^{25}, \text{R}^{26} = \text{H}$ oder Methyl

$s = 1$ bis 50

$\text{U} = \text{O}, \text{NR}^{28}, \text{S}$

$\text{R}^{27} = \text{H}, \text{C}_1-\text{C}_{24}$ -Alkyl, C_6-C_{12} -Aryl, C_7-C_{24} -Alkylaryl,

C_2-C_{24} -gesättigter Mono- oder Dicarbonsäurerest

$\text{R}^{28} = \text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkyl, sowie

— 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% weiteren mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbaren wasserlöslichen Monomeren;

solche Polymerisate sind beispielsweise in der DE-A 42 27 974 beschrieben;

R) Wasserdispersierbare und/oder wasseremulgierbare Urethan-Oligomere mit Fettcharakter (UR-Fetto-ligomere), enthaltend bei wenigstens überwiegend nichtvernetzter Grundstruktur des Oligomer-Moleküls Kohlenwasserstoff-Fettreste zusammen mit zur Salzbildung befähigten Säuregruppen, wie sie in der DE-A 42 23 110 beschrieben sind.

Als übliche nicht gerbende Fettungsmittel können vor allem solche aus den folgenden Stoffgruppen eingesetzt werden:

- natürliche Fettungsmittel tierischen Ursprungs, z. B. Fischöl, Waltran, Rinderklauenöl oder Talg;
- natürliche Fettungsmittel pflanzlichen Ursprungs, z. B. Baumwollsaamenöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl, Erdnußöl oder Olivenöl;
- Kohlenwasserstoffe, z. B. Paraffinöl, niedermolekulares Mineralöl sowie niedermolekulares Polyethylen oder Polypropylen als wäßrige Dispersionen;
- funktionalisierte Paraffin-Derivate wie chlorierte oder sulfochlorierte Paraffine;
- Polyalkylenoxide wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymerisate als wäßrige Dispersionen.

Die genannten nicht-gerbenden Fettungsmittel sind meist in wäßrigen Systemen voremulgiert und enthalten hierbei in der Regel Emulgatoren. Weiterhin können solche Emulsionen oder Dispersionen manchmal organische Lösungsmittel enthalten, um ein tieferes Eindringen und ein gleichmäßiges Verteilen in der gesamten Lederoberfläche zu begünstigen.

Die genannten Polymergerbstoffe werden üblicherweise in Form von wäßrigen Lösungen oder wäßrigen Dispersionen in Mengen von 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Falzgewicht, beim Ausgerbungsschritt und in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Blößengewicht, beim Vorgerbungsschritte eingesetzt.

Bei Mitverwendung von nicht-gerbenden Fettungsmitteln im Ausgerbungsschritt können diese in Mengen bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Falzgewicht, eingesetzt werden. Das Gew.-Verhältnis von Polymergerbstoffen zu nicht-gerbenden Fettungsmitteln beträgt dabei insbesondere 99 : 1 bis 20 : 80, vor allem 95 : 5 bis 35 : 65.

Die genannten Aldehyde bzw. reaktiven Carboxylverbindungen beim Vorgerbungsschritt werden normalerweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Blößengewicht, eingesetzt. Verwendet man hierbei eine Mischung aus Polymergerbstoffen und Aldehyden bzw. reaktiven Carbonylverbindungen, reduziert sich üblicherweise die Menge der Aldehyde bzw. reaktiven Carbonylverbindungen je nach Anteil an Polymergerbstoffen in der Mischung. Das Gew.-Verhältnis von Polymergerbstoffen zu Aldehyden bzw. reaktiven Carbonylverbindungen beträgt hierbei insbesondere 99 : 1 bis 1 : 99, vor allem 90 : 10 bis 10 : 90.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des beschriebenen Gerbverfahrens setzt man als Polymergerbstoffe bzw. Mischung aus Polymergerbstoffen und Fettungsmitteln im Ausgerbungsschritt die folgenden ein:

- (i) ein Copolymerisat von C_6 - bis C_{40} -Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C_4 - bis C_8 -Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E);
- (ii) eine Mischung aus einem Copolymerisat von C_6 - bis C_{40} -Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C_4 - bis C_8 -Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E) und einem Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Homopolymerisat (gemäß Gruppe A) oder einem Pfropfpolymer eines pflanzlichen und/oder tierischen Öles auf ein Polymer auf der Basis von monoethylenisch ungesättigten Carbon-, Sulfo- oder Phosphonsäuren, deren Anhydriden oder deren Salzen (gemäß Gruppe K) im Gew.-Verhältnis von 99 : 1 bis 10 : 90, insbesondere 90 : 10 bis 30 : 70;

(iii) eine Mischung aus einem Copolymerisat von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E) und einem nicht-gerbenden Fettungsmittel auf Kohlenwasserstoff- oder Polyalkylenoxid-Basis im Gew.-Verhältnis von 99 : 1 bis 20 : 80, insbesondere 95 : 5 bis 35 : 65;

(iv) eine Mischung aus einem Copolymerisat von Acryl- oder Methacrylsäure mit Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenylestern (gemäß Gruppe B) und einem Co- oder Terpolymerisat von C₂- bis C₄-Olefinen mit Acryl- oder Methacrylsäure und/oder Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenylestern (gemäß Gruppe C) oder einem Terpolymerisat aus Acryl- oder Methacrylsäure, N-(3-Di-C₁- bis C₄-alkylaminopropyl) acrylamid oder -methacrylamid und Acrylnitril oder Acrylamid (gemäß Gruppe D) im Gew.-Verhältnis von 99 : 1 bis 1 : 99, insbesondere 90 : 10 bis 10 : 90.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man als Aldehyde bzw. reaktive Carbonylverbindungen im Vorgerbungsschritt die oben genannten bevorzugten Aldehyde allein oder in Mischung mit Acryl- oder Methacrylsäure-Homopolymerisaten (gemäß Gruppe A) ein. Weiterhin setzt man in einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform im Vorgerbungsschritt Acryl- oder Methacrylsäure-Homopolymerisate (gemäß Gruppe A) allein ohne Aldehyde bzw. reaktive Carbonylverbindungen ein.

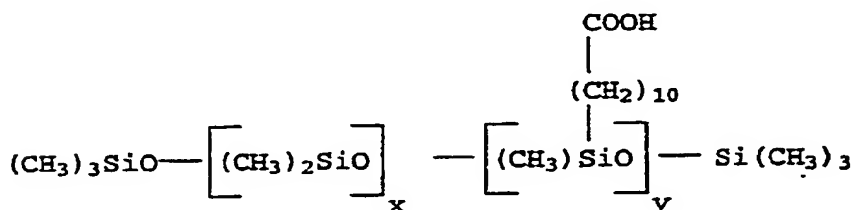
Die nach dem beschriebenen Verfahren gegerbten Leder und Pelzfelle können prinzipiell wie üblich gefärbt, nachbehandelt und fertiggestellt werden. Auch die Vorbehandlung der Blößen vor der Gerbung, d. h. insbesondere Weiche, Äscher, Entkalkung und Pickel, erfolgt wie gerbereiüblich.

Die hydrophobierende Wirkung der beschriebenen Polysiloxane bei mit Polymergerbstoffen gegerbten Ledern ist gegenüber Hydrophobiermitteln auf Polymerbasis, wie sie aus (1) bekannt sind, deutlich verbessert.

Beispiele 1

Herstellung einer erfindungsgemäß zu verwendenden Emulsionen eines kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxans gemäß (3).

Durch langsame Zugabe unter Rühren der entsprechenden Mengen an Polysiloxan (Viskosität: ca. 600 mm²/s) der statistischen Formel



in der die Summe aus x und y ca. 140 bis 150 beträgt und y einen Wert von ca. 3 hat, zu einer handelsüblichen schwach wäbrig-alkalischen Paraffingatsch (36/38°C) -Weißöl-N-Oleoylsarkosin-Emulsion wurden eine 33 gew.-%ige Polysiloxan-Emulsion hergestellt. Direkt beim Zusammenrühren entstand eine stabile homogene Emulsion.

Beispiel 2

Vorgerbung eines Leders mit Aldehyden gemäß Beispiel 1 von (1)

Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich im folgenden bei der Vorgerbung alle Prozentangaben auf das Blößengewicht und bei der Ausgerbung auf das Falzgewicht.

Süddeutsche Rindshaut wurde wie üblich geweicht, geäschert und entkalkt und mit 200% Wasser von 25°C 10 min gewaschen. Nach Ablassen der Flotte wurde durch Zugabe von 40% Wasser von 25°C und 6% Kochsalz, nach 10 min von 2% 17 gew.-%iger wäbriger Ameisensäure und nach weiteren 30 min von 8% 10 gew.-%iger Schwefelsäure gepickelt; der pH-Wert betrug hiernach 3,0.

Nach 90 min Einwirkung des Pickels wurde durch Zugabe von 3% Glutardialdehyd die Vorgerbung durchgeführt. Nach 90 min wurden 20% 5 gew.-%iger wäbriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung in 5 Portionen langsam zugegeben und es wurde über Nacht stehengelassen. Der pH-Wert betrug hiernach 4,0. Danach wurde abgewelkt und auf die gewünschte Endstärke gefalzt.

Vergleichsbeispiel A

Ausgerbung mit Polymergerbstoff und Polymer-Hydrophobiermittel gemäß Beispiel 4 von (1).

Die auf die Falzstärke von 0,8 mm geschnittene vorgegerbte Rindshaut aus Beispiel 2 wurde mit 200% Wasser von 30°C gewaschen; nach 10 min wurde die Flotte abgelassen. Die Ausgerbung erfolgte nach Zugabe von weiteren 100% Wasser von 30°C durch Einwirkung von dreimal jeweils 30% einer 33 gew.-%igen wäbrigen Dispersion einer Mischung aus gleichen Gew.-Teilen des Mittels I und des Mittels II für jeweils 60 min für die erste und zweite Zugabe und über Nacht für die dritte Zugabe. Der pH-Wert betrug danach 4,9.

Danach wurden dem Leder 100% Wasser von 35°C und nach 20 min 10% 8,5 gew.-%ige wäßrige Ameisensäure zugesetzt; der pH-Wert betrug hernach 4,0. Das Leder wurde anschließend wie üblich gewaschen, gefärbt und fertiggestellt.

Mittel I:

5 Polymethacrylsäure (Molmasse 10 000)

Mittel II:

C₂₀/C₂₄- α -Olefin-MSA-Copolymer

Beispiel 3

Ausgerbung mit Polymergerbstoff und Polysiloxan-Hydrophobiermittel

Die auf eine Falzstärke von 0,8 mm geschnittene vorgegerbte Rindschaut aus Beispiel 2 wurde mit 200% Wasser von 30°C gewaschen; nach 10 min wurde die Flotte abgelassen. Die Ausgerbung erfolgte nach Zugabe von weitem 100% Wasser von 30°C durch Einwirkung von dreimal jeweils 30% einer 33 gew.-%igen wäßrigen Dispersion einer Mischung aus gleichen Gew.-Teilen des Mittels I und des Mittels II für jeweils 60 min für die erste und zweite Zugabe und über Nacht für die dritte Zugabe. Bei der dritten Zugabe wurden zusätzlich 20% der 33 gew.-%igen Emulsion des Polysiloxans aus Beispiel 1 zugefügt. Der pH-Wert betrug danach 4,9.

20 Danach wurden dem Leder 100% Wasser von 35°C und nach 20 min 10% 8,5 gew.-%ige wäßrige Ameisensäure zugesetzt; der pH-Wert betrug hernach 4,0. Das Leder wurde anschließend wie üblich gewaschen, gefärbt, unter Verwendung üblicher Zirkoniumsalze fixiert und fertiggestellt.

Anwendungstechnische Prüfungen

25 Die Prüfung der nicht zugerichteten Leder aus Vergleichsbeispiel A und Beispiel 3 in Bally-Penetrometer (gemäß IUP 10) ergab bei 10% Stauchung für Beispiel A einen Wasseraufnahmewert (nach 24 h) von 38 Gew.-% und für Beispiel 3 einen solchen von 28 Gew.-%. Der Wasserdurchtritt erfolgte bei Beispiel A nach 1 h und bei Beispiel 3 nach 4 h.

Patentansprüche

30 1. Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen, welche in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen nur mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls zur Vorgerbung mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen gegerbt worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophobiermittel Polysiloxane einsetzt.

35 2. Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophobiermittel Polysiloxane einsetzt, die als funktionelle Gruppen Aminogruppen, Mercaptogruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen und/oder Sulfobernsteinsäuremonoester-Gruppierungen tragen.

40 3. Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophobiermittel kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane einsetzt, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C₂- bis C₄₀-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Aminogruppen, Carbonylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen tragen können, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe, Carbonylgruppe, Carbonsäureamidgruppe oder Carbonsäureestergruppe mit der Polymerhauptkette verbunden sind.

45 4. Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophobiermittel Organodisilicondi(monosulfosuccinate) einsetzt.

50 5. Verwendung von Polysiloxanen zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen, welche in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen nur mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls zur Vorgerbung mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen gegerbt worden sind.